

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-260485

[ST.10/C]:

[JP2002-260485]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社ノリタケカンパニーリミテド

2003年 3月14日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特2003-3016447

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02-282

【提出日】 平成14年 9月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目 1 番 3 6 号 株式会社
社ノリタケカンパニーリミテド内

 【氏名】 吉川 大士

【特許出願人】

 【識別番号】 000004293

 【氏名又は名称】 株式会社ノリタケカンパニーリミテド

【代理人】

 【識別番号】 110000110

 【氏名又は名称】 特許業務法人 快友国際特許事務所

 【代表社員】 小玉 秀男

 【電話番号】 052-588-3361

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 172662

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解質膜およびその膜を備えた燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池用の電解質膜であって、

プロトン導伝性高分子層と、

無機繊維を主体に構成されたシート部材とを有し、

前記シート部材の厚みの少なくとも一部は前記高分子層内に入り込んでいる電解質膜。

【請求項 2】 前記シート部材のほぼ全体が前記高分子層に埋没している請求項 1 に記載の電解質膜。

【請求項 3】 前記無機繊維はガラスファイバーである請求項 1 または 2 に記載の電解質膜。

【請求項 4】 燃料極と、空気極と、それらの極の間に配置された請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の電解質膜とを備える燃料電池。

【請求項 5】 前記燃料極は、メタノールから水素を生じさせ得る触媒を有する請求項 4 に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子電解質型燃料電池の構成要素として好適な電解質膜に関する。本発明の電解質膜は、燃料極にメタノールを直接供給するタイプの（メタノール直接型の）高分子電解質型燃料電池用として特に適している。また本発明は、このような電解質膜を備えた燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に燃料電池は、図 8 に模式的に示すように、燃料室 111 側に配置される負極（燃料極）112 および酸化剤ガス室 115 側に配置される正極（空気極）114 と、これら電極 112, 114 の間に挟まれた電解質膜 113 とを備える。このような燃料電池 110 のうち高分子電解質型燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell；以下、「PEFC」ともいう。）では、通常この電解質膜 113 としてプロトン導伝性の固体高分子電解質膜を用いる。PEF

C用の代表的な電解質材料としては、デュポン社から入手可能なNafion（登録商標）膜等のパーフルオロ型イオン交換樹脂が挙げられる。

【0003】

典型的な燃料電池では、図8に示すように、燃料極112に燃料としての水素を供給して発電する。一方、メタノール直接型燃料電池（Direct Methanol Fuel Cell；以下、「DMFC」ともいう。）では、この燃料極112に（メタノールを改質して得られた水素等ではなく）メタノールが直接供給される。ここで、上述のような電解質材料から構成された電解質膜113を用いてメタノール直接型のPEFCを構成すると、燃料としてのメタノールが電解質膜113を透過して空気極114で直接酸化されることにより電池の起電力が低下してしまう。

【0004】

このようなメタノール透過（クロスオーバー）を抑制する技術に関する先行技術文献情報として下記のもものが挙げられる。特許文献1には、メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材の細孔（pores）にプロトン伝導性ポリマーを充填してなる膜形状の固体高分子電解質が開示されている。特許文献2には、ポリオレフィンまたはポリフルオロオレフィンからなる多孔性膜に陰イオン交換体が支持された陰イオン交換膜を電解質として用いた固体高分子電解質型メタノール燃料電池が開示されている。

【0005】

【特許文献1】

国際公開第W000/54351号パンフレット

【特許文献2】

特開平11-135137号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、新規な構成を有するとともにメタノールの透過を抑制する性能（メタノール透過防止性）の良い電解質膜を提供することを目的とする。本発明の他の目的は、そのような電解質膜を用いて構成された燃料電池を提供することである。関連する他の目的は、メタノール直接型燃料電池の構成要素として適した固体高分子電解質膜を提供することである。さら

に、そのような電解質膜を用いて構成されたメタノール直接型燃料電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段、作用および効果】 本発明者は、プロトン導伝性高分子と無機繊維とを複合化させることにより上記課題を解決し得ることを見出して本発明を完成した。

【0008】

本発明によると、燃料電池用の電解質膜が提供される。その電解質膜は、プロトン導伝性高分子層と、無機繊維を主体に構成されたシート部材とを有する。そのシート部材のうち厚み方向の少なくとも一部はプロトン導伝性高分子層内に入り込んでいる。

上記シート部材は、多数の無機繊維が集められてシート状に成形されたものである。本発明の電解質膜の構成によると、シート部材を構成する無機繊維の絡み合い等によって、プロトン導伝性高分子層を構成するポリマーの運動を抑制し得る。例えば、この電解質膜が燃料（典型的にはメタノール）に接触したとき、シート部材が食い込んでいない場合に比べてプロトン導伝性高分子層の膨潤が抑制される。このように膨潤が抑えられることによって、メタノール等の燃料が高分子層を透過し難くなる（メタノール透過防止性が向上する）。

【0009】

本発明の電解質膜の好ましい態様では、シート部材のほぼ全体がプロトン導伝性高分子層に埋没している。かかる構成では、電解質膜の一方の表面および他方の表面にプロトン導伝性高分子層が露出しているので、この電解質膜と他の電池構成部材（典型的には電極）との間に良好な接触状態を容易に形成することができる。このことによって電池の内部抵抗を低減し得る。

【0010】

シート部材を構成する無機繊維の好適例としてはガラスファイバーが挙げられる。ガラスファイバーを主体とする不織布、織布（例えばガラスクロス）等は広く市販されており、容易に入手することができる。これらを必用に応じて適当なサイズにカットしたものをシート部材として好適に使用することができる。また

、ガラスファイバーを主体に構成されたシート部材は取り扱いが容易である。

【0011】

本発明によると、燃料極と、空気極と、それらの極の間に配置された上述のいずれかの電解質膜とを備える燃料電池（典型的には高分子電解質型燃料電池）が提供される。かかる構成の燃料電池は、上述のようにメタノール透過防止性の良い電解質膜を備えることから、燃料極にメタノールが直接供給されるタイプの（すなわちメタノール直接型の）燃料電池として特に好適である。この場合には、燃料極として、メタノールから水素を生じさせ得る触媒（例えば、白金-ルテニウム触媒）を有するものを用いることが好ましい。また、上記燃料電池は、燃料極にメタノール以外の燃料（典型的には水素）が供給される燃料電池としても用いることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、いずれも従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書によって開示されている事項と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

【0013】

プロトン導伝性高分子層の構成材料としては、従来のPEFC用として知られている各種材料等を用いることができる。例えば、イオン交換基（ $-SO_3H$ 基等）を有するモノマーの単独重合体または共重合体、イオン交換基を有するモノマーと該モノマーと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、加水分解等の後処理によりイオン交換基に転換し得る官能基（イオン交換基の前駆的官能基）を有するモノマーの単独重合体または共重合体（プロトン導伝性ポリマー前駆体）に当該後処理を施したものと等のような、プロトン導伝性を有する各種ポリマー（プロトン導伝性ポリマー）を用いてプロトン導伝性高分子層を形成する（成膜する）ことができる。あるいは、イオン交換基やその前駆的官能基をもたないポリマーを用いて高分子層を形成した後に（すなわち成膜後に）イオン交換基を導入することによってプロトン導伝性を付与した材料であってもよい。

【 0 0 1 4 】

本発明の電解質膜に用いられるプロトン導伝性高分子層の典型例としては、パーフルオロ型のプロトン導伝性ポリマー（典型的にはパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂）を主体に構成されたものが挙げられる。このほか、本発明の電解質膜を構成し得るプロトン導伝性高分子層としては、パーフルオロカーボンカルボン酸樹脂膜、スルホン酸型ポリスチレンーグラフトーエチレンテトラフルオロエチレン（E T F E）共重合体膜、スルホン酸型ポリ（トリフルオロスチレン）ーグラフトーE T F E共重合体膜、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）スルホン酸膜等が例示される。

【 0 0 1 5 】

このプロトン導伝性高分子層の厚さは特に限定されない。例えば約5～500 μm の範囲とすることができ、通常は約10～300 μm の範囲とすることが好ましい。プロトン導伝性高分子層が厚すぎると、内部抵抗が大きくなる等、電池性能が低下しがちとなることがある。一方、プロトン導伝性高分子層が薄すぎると燃料の透過性（特にDMFCとして用いる場合のメタノール透過性）が上昇しやすくなる。

なお、本発明の電解質膜は、メタノールその他の燃料の透過を防止する性能に優れているので、例えば約5～100 μm の厚さ（好ましくは約10～80 μm の厚さ、より好ましくは約15～60 μm の厚さ）であっても、PEFC（特にメタノール直接型PEFC）の構成要素として好ましく使用することができる。

【 0 0 1 6 】

シート部材を構成する無機繊維としては、例えば、ガラスファイバー、カーボンファイバー、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、シリカ繊維等のセラミックファイバー、塩基性硫酸マグネシウムウイスカー、チタン酸カリウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー等が挙げられる。これらの無機繊維のうちガラスファイバーが好ましく用いられる。これらの無機繊維をシート状に成形した不織布、織布等をシート部材として用いることができる。上記織布は平織り、斜文織、朱子織、からみ織り等のいずれの織り方で織られていてもよい。また、個々の無機繊維を直接織ったものでもよく、無機繊維を束ねて形成された無機糸（ガラス糸

等)を織ったものでもよい。シート部材は二種以上の無機繊維を組み合わせて構成されていてもよい。

【0017】

本発明にとって好ましいシート部材の一例として、ガラス糸を織った（典型的には平織りした）ガラスクロスが挙げられる。このようなガラスクロスを構成するガラス糸の繊維幅は、シート部材の厚み方向からみて約 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、より好ましい範囲は約 $10 \sim 150 \mu\text{m}$ である。また、このガラスクロスの目開きは、約 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、より好ましい範囲は約 $20 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

【0018】

このシート部材の厚さは、通常はプロトン導伝性高分子層の厚さの凡そ 1.5 倍以下（典型的には凡そ $0.1 \sim 1.5$ 倍）とすることが適当であり、凡そ 1 倍以下（典型的には凡そ $0.2 \sim 1$ 倍）とすることが好ましく、凡そ 0.8 倍以下（典型的には凡そ $0.3 \sim 0.8$ 倍）とすることがより好ましい。例えば、厚さ約 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度のシート部材を用いることができ、約 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ のものが好ましく用いられる。また、シート部材の空隙率は例えば約 $5 \sim 95$ 体積%の範囲とすることができ、好ましい範囲は約 $10 \sim 90$ 体積%である。空隙率が高すぎるとメタノール等の燃料の透過を抑制する効果が少なくなることがある。一方、空隙率が低すぎると電池の内部抵抗が上昇しやすくなる。

シート部材を構成する無機繊維の繊維径および繊維長は特に限定されない。例えば、平均繊維径が約 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ （好ましくは約 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ）の範囲にある無機繊維を用いることができる。また、平均繊維長が例えば約 $1 \sim 100 \text{mm}$ （好ましくは約 $5 \sim 50 \text{mm}$ ）の範囲にある無機繊維を用いることができる。

なお、このシート部材にはシランカップリング剤処理等の表面処理が施されていてもよい。これにより、プロトン導伝性高分子層との密着性を向上させ得る。また、電解質膜を作製する際、プロトン導伝性高分子層の構成材料をシート部材の空隙によりよく行き渡らせ得る。

【0019】

本発明の電解質膜では、このようなシート部材の厚み方向の少なくとも一部が

プロトン導伝性高分子層内に入り込んで（食い込んで）配置されている。シート部材全体の厚さのうちプロトン導伝性高分子層に埋没している部分の厚さが凡そ 30% 以上であることが好ましく、凡そ 50% 以上であることがより好ましく、凡そ 80% 以上であることがさらに好ましい。シート部材の実質的に全体が（すなわち厚み方向のほぼ 100% が）高分子層内に入り込んで（埋没して）いることが特に好ましい。一方、プロトン導伝性高分子層の厚さのうちシート部材が埋没している部分の厚さは凡そ 10～100% であることが好ましく、凡そ 20～90% であることがより好ましく、凡そ 30～80% であることがさらに好ましい。シート部材がプロトン導伝性高分子層に食い込んでいる部分では、そのシート部材の空隙の大部分（好ましくは実質的に全部）にプロトン導伝性ポリマーが充填されていることが好ましい。

【0020】

シート部材は、電解質膜の面積のほぼ全体に亘って配置されていることが好ましい。あるいは、電解質膜の一部面積にのみシート部材を配置してもよい。例えば、電解質膜の中央部に（すなわち周縁部を残して）シート部材を配置した構成等とすることができる。電解質膜の面積のうちシート部材が配置された部分の面積が凡そ 50% 以上を占めることが好ましく、凡そ 70% 以上を占めることがより好ましく、凡そ 85% 以上を占めることがさらに好ましい。一枚の電解質膜に対して二つ以上のシート部材を配置してもよい。それらのシート部材は、電解質膜の厚さ方向からみて一部または全部が重なるように配置していてもよく、あるいは電解質膜の平面方向に並べて配置してもよい。

【0021】

電解質膜の全体の厚さは、例えば約 5～500 μm の範囲とすることができ、通常は約 10～300 μm の範囲とすることが好ましい。電解質膜全体の厚さが比較的薄い場合、例えば約 5～100 μm （好ましくは約 10～80 μm 、より好ましくは約 15～60 μm ）の範囲にある場合には、本発明の効果がよりよく発揮されるので好ましい。電解質膜の少なくとも一方の表面（好ましくは両面）は実質的にプロトン導伝性高分子層から形成されていることが好ましい。この場合には、燃料極および／または空気極との良好な接触状態が得られやすい。

【 0 0 2 2 】

本発明の電解質膜は、プロトン導伝性ポリマーまたはその前駆体を溶媒に溶解または分散させた流動性組成物（以下、「ポリマー溶液」ともいう。）をシート部材に含浸させる工程を含む製造方法によって好適に製造することができる。シート部材の空隙にポリマー溶液をよりよく行き渡らせるために、超音波加振、減圧脱泡等の手段を採用することができる。その後、シート部材に含浸されたポリマー溶液から溶媒を除去することにより電解質膜が形成される。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る電解質膜を製造する方法の他の例としては、プロトン導伝性ポリマーの共重合組成にほぼ対応した組成のモノマーを含むモノマー混合物をシート部材に含浸させ、その状態で該モノマーを重合させる方法が挙げられる。上記モノマー混合物は、イオン交換基またはその前駆的官能基を有するモノマーを含んで構成されることが好ましい。かかるモノマーの典型例としては、アクリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウムおよびアクリル酸が挙げられる。重合により生成したプロトン導伝性ポリマーまたはその前駆体は、その一部（例えば一端）がシート部材と化学的に（例えば無機繊維表面へのグラフト重合により）結合していてもよい。このような高分子層を備える電解質膜は特に耐熱性の高いものとなり得る。

【 0 0 2 4 】

本発明の電解質膜は P E F C の構成要素として好適である。かかる P E F C を構成する電極（燃料極および／または空気極）としては従来公知のもの等を用いることができる。このような電極の代表的なものは、導電性多孔質支持体と触媒とを備える。

【 0 0 2 5 】

上記「導電性多孔質支持体」は、導電性を有するとともに燃料透過性を有する基材である。この導電性多孔質支持体は、他の電池構成材料（電解液、電解質、電池反応の燃料および生成物等）による腐蝕を受けにくい材料から構成されることが好ましい。また、燃料電池はその反応効率を高める等の目的から高温で使用されることが多いため、導電性多孔質支持体の構成材料としては耐熱性の高いも

のが好ましい。これらの要件を満たす導電性多孔質支持体として導電性カーボン多孔体が好ましく用いられる。かかる導電性カーボン多孔体としては、カーボン繊維からなる織布または不織布（カーボンペーパー等）、カーボン繊維とバインダとの混合物を焼成してなる多孔体、カーボン粒子とバインダとの混合物を焼成してなる多孔体、自己焼結性カーボン粒子を焼成してなる多孔体等を用いることができる。カーボンペーパー等のカーボン繊維系材料の使用が特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明において好ましく用いられる導電性多孔質支持体の一例は、自己焼結性カーボン粒子を焼成してなる導電性カーボン多孔体である。この自己焼結性カーボン粒子の典型例としては、重質油等を加熱処理して得られるメソフェーズ小球体（メソカーボンマイクロビーズ）が挙げられる。このような自己焼結性カーボン粒子は、熱可塑性樹脂等のバインダを使用することなく、単独で成型して焼成することによって高強度の焼成品とすることができる。

【 0 0 2 7 】

電極に用いられる「触媒」としては、P E F C の分野において用いられる従来公知の触媒等を使用することができる。例えば、貴金属（好ましくは白金族金属）、貴金属と他の貴金属との合金、これらと遷移金属（銅、クロム、ルテニウム、コバルト等）との合金等からなる触媒等を用いることができる。これらのうち、白金または白金を主体とする合金（例えば、白金と他の貴金属との合金）からなる触媒が好ましい。電極の典型的な形態では、かかる触媒が導電性多孔質支持体に保持（担持）されている。触媒は、電解質膜に面する側に偏って保持されていてもよく、導電性多孔質支持体の全体にほぼ均一に保持されていてもよい。

また、電極にはプロトン導伝性ポリマーを含ませることができる。かかる構成の電極は、例えば、触媒とプロトン導伝性ポリマーとの混合物を、塗布等の手法により導電性多孔質支持体に付着させて作製することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明の電解質膜を用いて構成された燃料電池は、メタノール直接型の燃料電池（DMFC）として好適である。また、本発明の電解質膜はDMFCの構成要素として好適である。燃料としてのメタノールは、燃料極に液体の状態で供給し

てもよく、気体（メタノールガス）の状態で供給してもよい。液体状のメタノールを供給する場合には、メタノール濃度約 0.1～5 mol/リットル（より好ましくは約 0.5～2 mol/リットル）の水溶液として供給することが好ましい。

【0029】

本発明を DMFC に適用した一態様を図 1 に模式的に示す。メタノール直接型燃料電池（セル）10 は、燃料極 12 と空気極 14 との間に電解質膜 13 が挟まれた構成を有する。電解質膜 13 は、プロトン導伝性ポリマー（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂等）を主体とするプロトン導伝性高分子層 13a と、無機繊維（ガラスファイバー等）を主体とするシート部材（ガラスクロス等）13b とを有する。シート部材 13b の厚さは高分子層 13a の厚さよりも小さく、そのほぼ全体が高分子層 13a に食い込んで（埋没して）いる。電解質膜 13 のうち燃料極 12 および空気極 14 に接触する部分は、実質的に高分子層 13a（プロトン導伝性ポリマー）から構成されている。また、燃料極 12 および空気極 14 のそれぞれは、導電性カーボン多孔体に、メタノールから水素を生じさせ得る触媒（白金－ルテニウム触媒等）およびプロトン導伝性ポリマー（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂等）が保持された構成を有する。

【0030】

このような構成のセル 10 を所定の作動温度に加熱し、燃料極 12 の背面（電解質膜 13 とは反対側）に形成された燃料室 11 に、配管 11a, 11b 等を通じて燃料としてのメタノール（典型的にはメタノール水溶液）を流通させることにより、燃料極 12 にメタノールを供給する。ここで、燃料室 11 に流通させるメタノールは、上記所定の作動温度と同程度の温度に調整しておくことが好ましい。一方、空気極 14 の背面に形成された酸化剤ガス室 15 には酸素を含むガス（例えば酸素）を流通させる。

なお、本発明の電解質膜または燃料電池は、燃料極に水素が供給されるタイプの PEFC として用いてもよい。例えば、図 1 に示す配管 11a の上流側にメタノール改質器（図示せず）を備え、この改質器により生成した水素を燃料極 12 に供給する改質型メタノール燃料電池として用いることができる。

【0031】

かかる燃料電池の作動温度は、通常は凡そ 60℃ 以上（典型的には凡そ 60～150℃）であり、凡そ 80℃ 以上（典型的には凡そ 80～150℃）とすることが好ましく、凡そ 90～130℃ とすることがより好ましい。本発明に用いられるシート部材は、無機繊維を主体とすることから耐熱性に優れる。かかるシート部材がプロトン導伝性高分子層に食い込んでいることにより、高温下にでもこの高分子層の構造（ポリマーの構造等）が維持されやすい。このことによって、シート部材をもたない電解質膜に比べてプロトン導伝性高分子層の耐熱性を向上させ得る。また、一般に作動温度を高くすると燃料が電解質膜（プロトン導伝性高分子層）を透過しやすくなる傾向にあるところ、本発明の電解質膜は、比較的高温で作動させた場合にも良好な燃料（典型的にはメタノール）透過防止性を示す。本発明の典型的な態様では、少なくともほぼ 100℃ まで（より好ましい態様ではほぼ 120℃ まで）の温度範囲で、DMFC その他の燃料電池として好適に使用することができる。

【0032】

【実施例】 以下、本発明の実施例のいくつかを詳細に説明するが、本発明をかかる実施例に限定することを意図したものではない。

【0033】

<実験例 1：ガラスクロスに有する電解質膜の作製>

プロトン導伝性高分子層の原料として、Aldrich Chemical Company, Inc. から商標「Nafion Solution」として販売されているパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂のアルコール溶液（樹脂濃度；約 5 質量%、以下、「ポリマー溶液」ともいう。）を用意した。また、ユニチカガラスファイバー株式会社から入手可能な厚さ約 30 μm のガラスクロス（商標「E02 ガラスクロス」、繊維幅約 100 μm のガラス糸を平織りしたもの、目開き：約 200 μm 、ガラス糸の本数：縦約 75 本/mm・横約 75 本/mm、質量：約 16.7 g/m^2 ）を直径約 85 mm の円形にカットしてシート部材を用意した。

【0034】

上記ポリマー溶液約 2 g をテフロン（登録商標）シャーレ（直径 90 mm）に入れ、室温で 10 分間の減圧乾燥処理（大気圧との圧力差；約 0.06～0.08

mPa) を施した後に、上記シート部材を載置し、さらに約 2 g のポリマー溶液を加えた。このとき、シャーレ内のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の総量が $0.06 \sim 0.1 \text{ g/cm}^2$ となるように、ポリマー溶液の使用量を調節した。シート部材にポリマー溶液をよりよく含浸させるために 3 分間の超音波加振を行い、次いで 80°C で 30 分間の減圧乾燥処理（大気圧との圧力差；約 0.1 mPa ）を施した後、 100% の加湿状態の下、 150°C で 10 分間の熱処理を行った。このようにして、ガラスクロスをもつ電解質膜を作製した。

【0035】

本実験例により作製した電解質膜（以下、「実施例 1 の電解質膜」ともいう。）の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図 2 および図 3 に示す。図 2 はこの電解質膜の表面を、図 3 は断面を示している。これらの SEM 写真から判るように、実施例 1 の電解質膜では、プロトン導伝性高分子層（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂からなる層）にガラスクロスが埋設され、そのガラスクロスの空隙は実質的にプロトン導伝性ポリマーによって満たされている。なお、実施例 1 の電解質膜の平均厚さ（プロトン導伝性高分子層の厚さにほぼ等しい）は約 $60 \mu\text{m}$ であった。

【0036】

<実験例 2：ガラスクロスをもたない電解質膜の作製>

実験例 1 と同じポリマー溶液を使用して、シート部材（ガラスクロス）を用いない点を除いては実験例 1 と同様の操作により電解質膜を作製した（以下、「比較例 1 の電解質膜」ともいう。）。この電解質膜は実質的にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂から構成されている。ここで、ポリマー溶液の使用量は、得られる電解質膜の厚さ（すなわちプロトン導伝性高分子層の厚さ）が約 $60 \mu\text{m}$ となるように調節した。

【0037】

<実験例 3：メタノール燃料を用いた場合の電池性能>

実験例 1 により作製した電解質膜（実施例 1）および実験例 2 により作製した電解質膜（比較例 1）を用いて高分子電解質型燃料電池（単セル）を組み立て、その電池性能を評価した。

燃料極および空気極に用いる電極は以下のようにして作製した。すなわち、白金-ルテニウム合金触媒がカーボン微粒子に担持された触媒粒子 1.2 g（田中貴金属製、商品名「TEC61E54」を使用した。）を蒸留水 3 g に浸し、これを上記ポリマー溶液（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂のアルコール溶液）11.5 g に分散させて触媒分散液を調製した。この触媒分散液 0.44 g を、直径約 35 mm（約 10 cm^2 ）のカーボンペーパー（東レ株式会社製の燃料電池用カーボンペーパー、商品名「TGP-H-060」、厚さ約 $190\text{ }\mu\text{m}$ ）の表面に塗布し、室温で 24 時間乾燥させた。このようにして、カーボンペーパー（導電性多孔質基材）に触媒およびプロトン導伝性ポリマーが保持された電極を作製した。

【0038】

この触媒付電極 2 枚の間に電解質膜を挟み、それらの周囲を厚さ約 $300\text{ }\mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）製シール材で囲んで評価用セル（Electrochem 社製、 25 cm^2 測定用）に組み込んだ。このようにして構成された単セルにつき、東洋テクニカ株式会社から入手可能な燃料電池評価システム（890B 型）を用いて下記の発電条件で電流-電圧特性を測定した。ここで、燃料極に供給する燃料としては、メタノール濃度 1 mol/l のメタノール水溶液を用いた。

〔発電条件〕

セル温度： 95°C 、配管温度： 95°C 、加湿温度： 95°C 、

燃料（上記メタノール水溶液）流量： 3 ml/min 、

空気極に供給するガス（ O_2 ）の流量： 250 ml/min 。

【0039】

電流-電圧特性の測定結果を、実施例 1 の電解質膜を用いて構成された燃料電池については表 1 に、比較例 1 の電解質膜を用いて構成された燃料電池については表 2 に示す。これらの測定結果から各燃料電池の出力密度を算出した。その結果を図 4 に示す。

【0040】

【表 1】

表 1
実施例 1

電圧 (V)	電流 (mA/cm ²)
0.64	0
0.6	48.1
0.5	156
0.4	294
0.34	328
0.32	392
0.3	399
0.28	407
0.2	405

(メタノール燃料・95℃)

【0 0 4 1】

【表 2】

表 2
比較例 1

電圧 (V)	電流 (mA/cm ²)
0.53	0
0.5	35.6
0.4	89.9
0.3	159
0.26	171
0.2	194

(メタノール燃料・95℃)

【0 0 4 2】

図 3 から明らかなように、実施例 1 の電解質膜（プロトン導伝性高分子層に埋設されたガラスクロスを備える）を用いた燃料電池によれば、比較例 1 の電解質膜を用いた燃料電池に比べて大幅に高い（大まかにいって 2 ～ 3 倍程度の）出力密度が得られた。例えば、電圧約 0. 2 5 ～ 0. 4 V の範囲ではほぼ 1 2 0 mW/cm² 程度以上、電圧約 0. 3 ～ 0. 3 5 V の範囲ではほぼ 1 3 0 mW/cm² 程度以上という高い出力密度を実現することができた。この出力密度は少なくとも一時間程

度はほぼ安定して維持されていた。

【 0 0 4 3 】

＜実験例 4：メタノール燃料を用いた場合の電池性能（高温時）＞

実験例 3 と同様のメタノール水溶液（メタノール濃度 1 mol/リットル）を用い、セル温度、配管温度および加湿温度をそれぞれ 1 2 0℃に変更した点以外は実験例 3 と同様にして電流－電圧特性を測定した。その測定結果を、実施例 1 の電解質膜を用いて構成された燃料電池については表 3 に、比較例 1 の電解質膜を用いて構成された燃料電池については表 4 に示す。また、それらの測定結果から各燃料電池の出力密度を算出した。その結果を図 5 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 3】

表 3 実施例 1	
電圧 (V)	電流 (mA/cm ²)
0.62	0
0.58	34.5
0.5	133
0.4	250
0.3	300
0.26	370
0.2	393

(メタノール燃料・120℃)

【 0 0 4 5 】

【表 4】

表 4 比較例 1	
電圧 (V)	電流 (mA/cm ²)
0.54	0
0.5	13.3
0.4	33.3
0.3	66.7
0.28	85.2
0.2	91.3

(メタノール燃料・120℃)

【0046】

図 4 から判るように、実施例 1 の電解質膜（ガラスクロスを有する）を用いた燃料電池によれば、比較例 1 の電解質膜を用いた燃料電池に比べて大幅に高い出力密度が得られた。例えば、電圧約 0.2～0.4 V の範囲ではほぼ 100 mW/cm² 程度以上、電圧約 0.25～0.35 V の範囲ではほぼ 110 mW/cm² 程度以上という高い出力密度を実現することができた。この出力密度は少なくとも一時間程度はほぼ安定して維持されていた。また、図 3 との比較から判るように、比較例 1 の電解質膜を用いた燃料電池は 95℃（実験例 3）における出力密度に比べて 120℃における出力密度が顕著に低下したが、実施例 1 の電解質膜を用いた燃料電池では出力密度の低下量が少なかった。このことは、実施例 1 の電解質膜が比較例 1 の電解質膜に比べて耐熱性に優れていることを示している。

【0047】

<実験例 5：水素燃料を用いた場合の電池性能>

実施例 1 および比較例 1 の電解質膜を用いて実験例 3 と同様に燃料電池（単セル）を構成した。メタノール水溶液に代えて水素を燃料極に供給し、下記の発電条で実験例 3 と同様に電流－電圧特性を測定した。その測定結果を、実施例 1 の電解質膜を用いて構成された燃料電池については表 5 に、比較例 1 の電解質膜を用いて構成された燃料電池については表 6 に示す。また、それらの測定結果から各燃料電池の出力密度を算出した。その結果を図 6 に示す。

〔発電条件〕

セル温度：80℃、配管温度：80℃、加湿温度：80℃、

燃料（H₂）流量：250ml/min、空気極に供給するガス（O₂）の流量：250ml/min。

【0048】

【表5】

表 5
実施例1

電圧(V)	電流(mA/cm ²)
0.95	0
0.8	61.1
0.7	167
0.6	333
0.5	540
0.4	731
0.38	751
0.36	772
0.3	859
0.2	1100

(水素燃料:80℃)

【0049】

【表6】

表 6
比較例1

電圧(V)	電流(mA/cm ²)
0.96	0
0.8	37.5
0.6	524
0.44	1212
0.4	1311
0.3	1711
0.2	2400

(水素燃料:80℃)

【0050】

<実験例6：水素燃料を用いた場合の電池性能（高温時）>

実験例 5 と同様に燃料極に水素を提供し、セル温度、配管温度および加湿温度をそれぞれ 1 2 0 ℃に変更した点以外は実験例 5 と同様にして電流－電圧特性を測定した。その測定結果を、実施例 1 の電解質膜を用いて構成された燃料電池については表 7 に、比較例 1 の電解質膜を用いて構成された燃料電池については表 8 に示す。また、それらの測定結果から各燃料電池の出力密度を算出した。その結果を図 7 に示す。

【 0 0 5 1 】

【表 7】

表 7 実施例 1	
電圧 (V)	電流 (mA/cm ²)
0.94	37.8
0.9	40.7
0.8	66.7
0.7	130
0.6	248
0.5	473
0.48	521
0.46	572
0.44	631
0.42	690
0.4	742
0.38	787
0.36	836
0.34	882
0.3	956
0.2	1133

(水素燃料・120℃)

【 0 0 5 2 】

【表 8】

表 8
比較例1

電圧(V)	電流(mA/cm ²)
0.97	0
0.9	27.2
0.8	48.6
0.7	116
0.6	228
0.5	313
0.46	345
0.44	371
0.42	384
0.4	394
0.3	433
0.2	483

(水素燃料・120℃)

【0053】

図6および図7から判るように、80℃の条件では（図6参照）測定範囲の大部分で比較例1の電解質膜を用いた燃料電池のほうが高い出力密度を示した。一方、120℃の条件では（図7参照）測定範囲の全体で実施例1の電解質膜を用いた燃料電池のほうが高い出力密度を示した。このように、実施例1（ガラスクロスを有する）の電解質膜は、プロトン導伝性高分子層がシート部材によって支持されていることから、比較例1の電解質膜よりも耐熱性が良好である。かかる電解質膜を備える燃料電池は比較的高温で使用することができ、これにより電極反応の効率が低い燃料電池となり得る。なお、実施例1の電解質膜では、120℃で使用した場合にも（実験例4および実験例6）、プロトン導伝性ポリマーの分解等は観察されなかった。

【0054】

＜実験例7：メタノール透過防止性の評価＞

実施例の電解質膜、比較例1の電解質膜および市販のNafion（登録商標）117膜（平均膜厚約175μm）（以下、「比較例2の電解質膜」ともいう。）につき、95℃におけるメタノール透過防止性を評価した。すなわち、これらの電解質膜を用いて実験例3と同様に燃料電池（単セル）を構成し、実験例3と同様

の条件で作動させたときに空気極から排出されるガスを採取した。この排出ガスをガスクロマトグラフ法により分析してメタノールガスの濃度（透過メタノール濃度）を求めた。その結果を表 9 に示す。

【0055】

【表 9】

表 9			
	厚さ(μm)	ガラスクロス	透過メタノール濃度(体積%)
実施例1	60	有	1.56
比較例1	60	無	22.11
比較例2	175	無	7.37

【0056】

比較例 1 の電解質膜（膜厚約 60 μm）と比較例 2 の電解質膜（膜厚約 175 μm）との比較から判るように、電解質膜（プロトン導伝性高分子層）を薄くするとメタノール透過防止性は顕著に低下する。これに対して、プロトン導伝性高分子層にガラスクロスを埋設した実施例 1 の電解質膜は、比較例 1 と同程度の薄さ（膜厚約 60 μm）であるにもかかわらず、比較例 2（膜厚約 175 μm）の電解質膜を上回るメタノール透過防止性を示した。

【0057】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明をメタノール直接型の高分子電解質型燃料電池に適用した一態

様を示す模式図である。

【図 2】 実験例 1 により得られた電解質膜の表面を示す SEM 写真である。

【図 3】 実験例 1 により得られた電解質膜の断面を示す SEM 写真である。

【図 4】 実験例 3（燃料：メタノール、作動温度：95℃）の評価結果を示す特性図である。

【図 5】 実験例 4（燃料：メタノール、作動温度：120℃）の評価結果を示す特性図である。

【図 6】 実験例 5（燃料：水素、作動温度：80℃）の評価結果を示す特性図である。

【図 7】 実験例 6（燃料：水素、作動温度：120℃）の評価結果を示す特性図である。

【図 8】 一般的な燃料電池の概略構成を示す模式図である。

【符号の説明】

1 0 : 燃料電池

1 2 : 燃料極

1 3 : 電解質膜

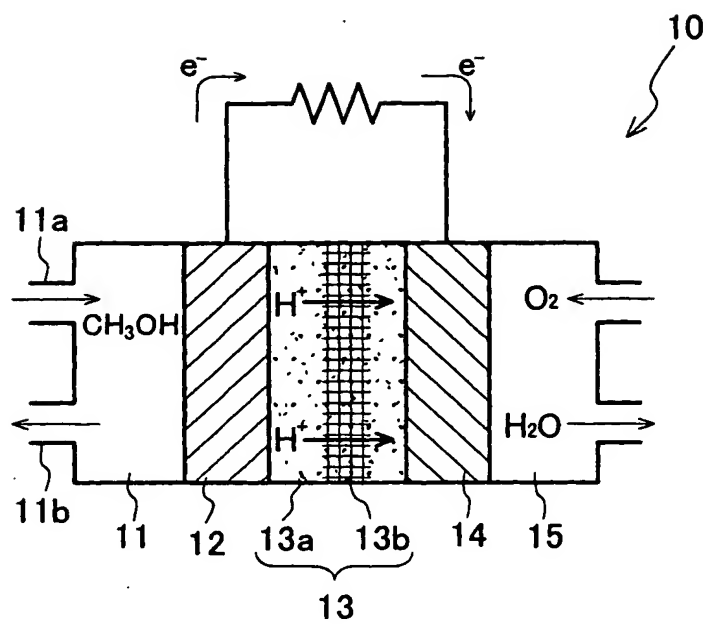
1 4 : 空気極

1 3 2 : プロトン導伝性高分子層

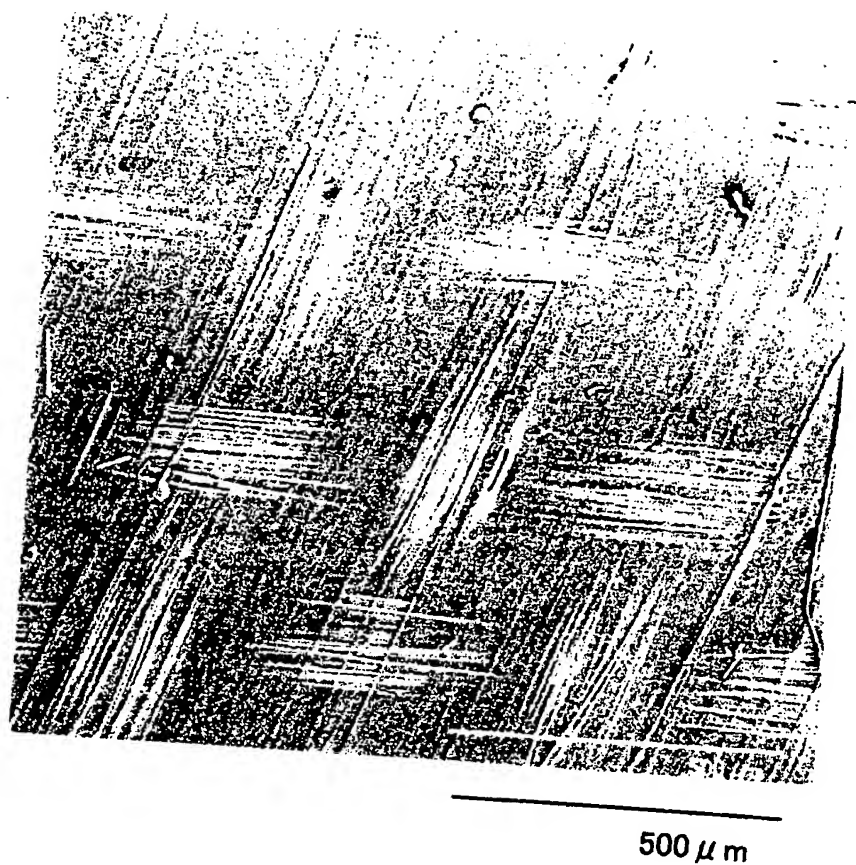
1 3 4 : シート部材

【書類名】 図面

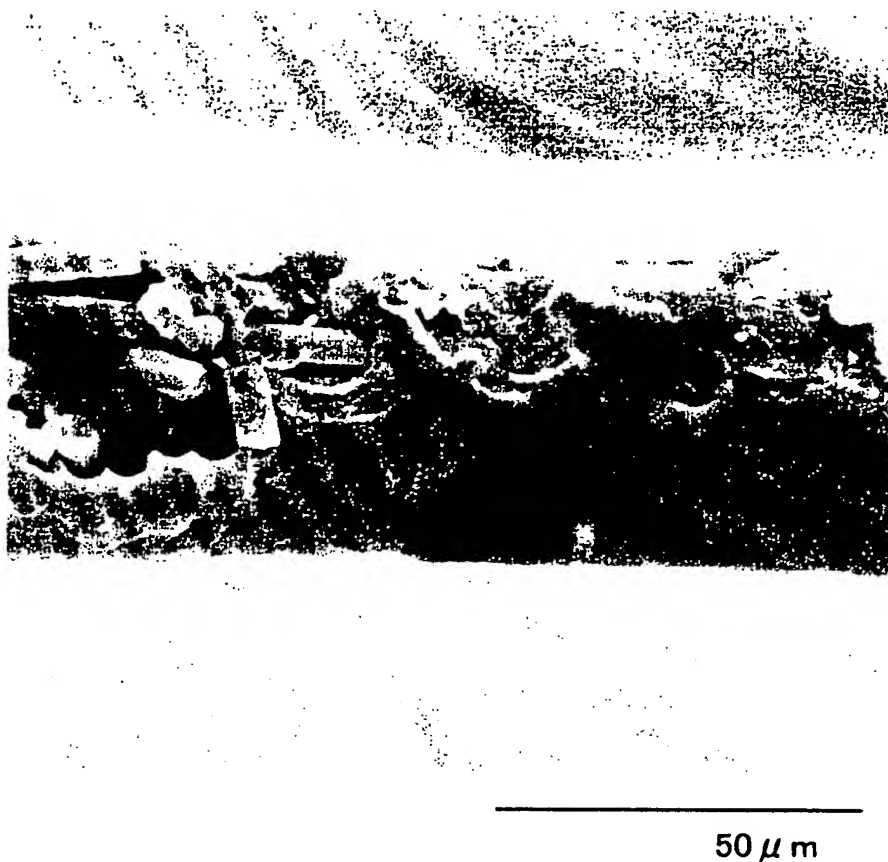
【図 1】



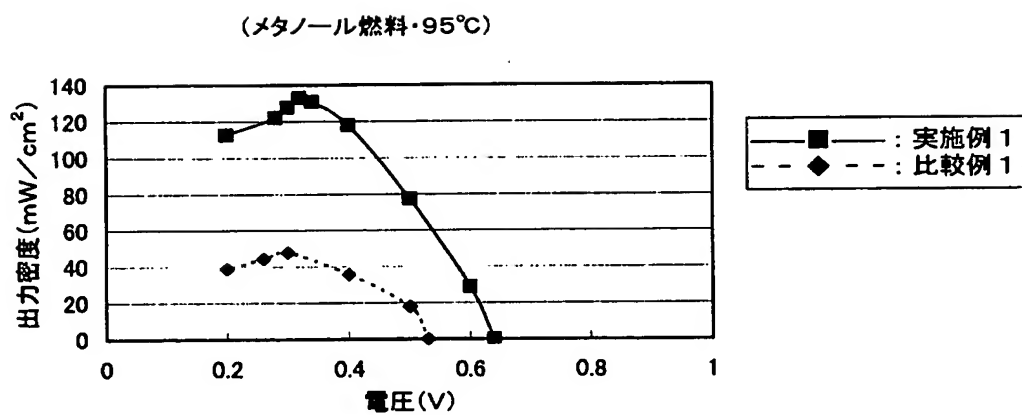
【図2】



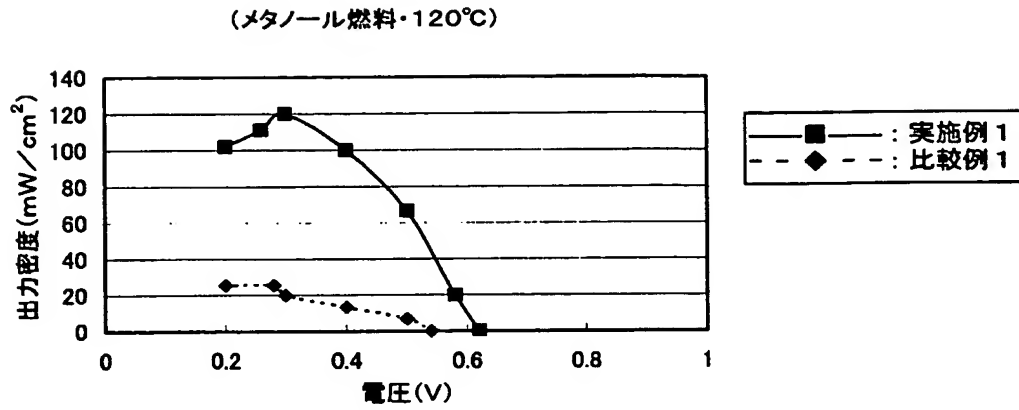
【図 3】



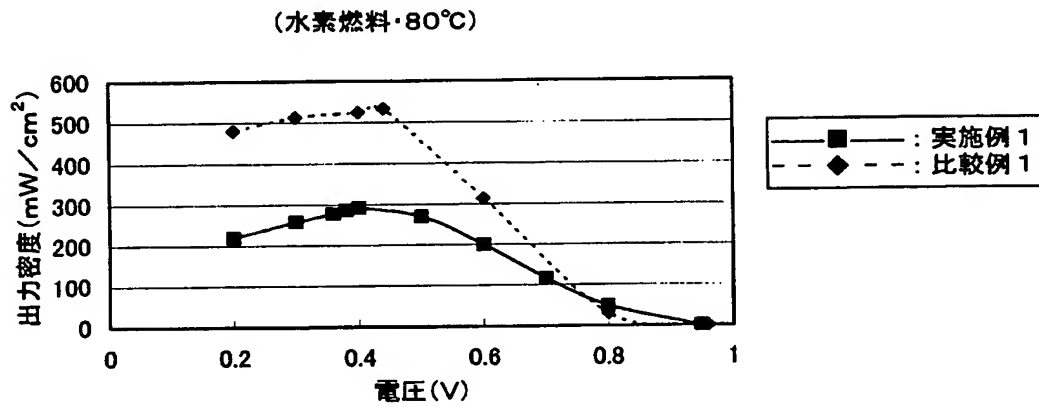
【図 4】



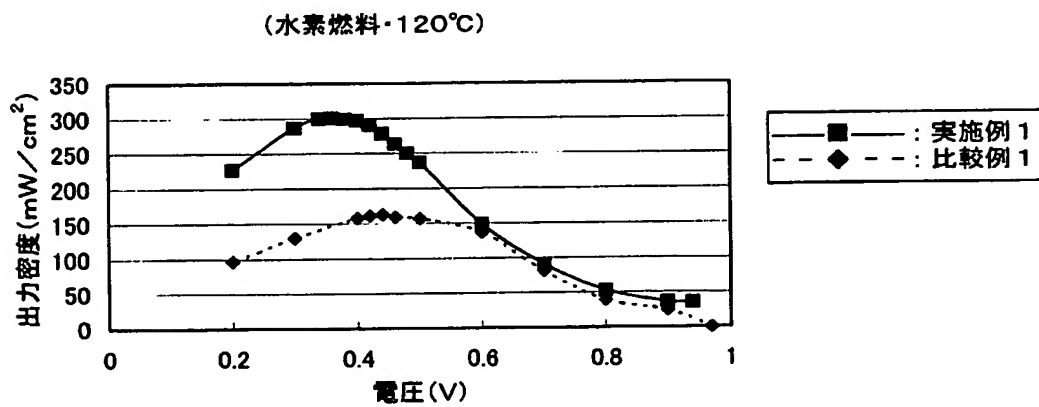
【図 5】



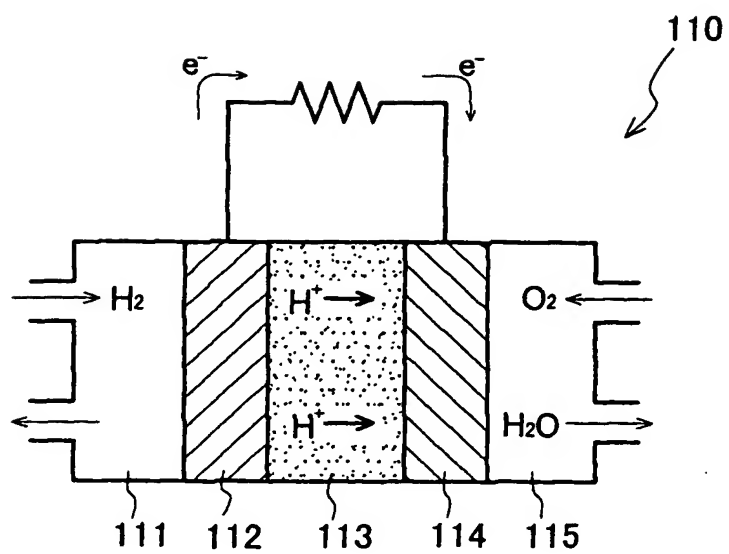
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メタノールの透過を抑制する性能（メタノール透過防止性）の良い固体高分子電解質膜およびその電解質膜を用いた燃料電池を提供する。

【解決手段】 燃料電池 1 0 は、燃料極 1 2 と空気極 1 4 との間に電解質膜 1 3 が挟まれた構成を有する。燃料極 1 2 は、メタノールから水素を生じさせ得る触媒（白金-ルテニウム触媒等）を備える。電解質膜 1 3 は、プロトン導伝性ポリマー（パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂等）を主体とするプロトン導伝性高分子層 1 3 a と、無機繊維（ガラスファイバー等）を主体とするシート部材 1 3 b とを有する。シート部材 1 3 b が高分子層 1 3 a 内に食い込んで（埋没して）いることにより、燃料極 1 2 にメタノールが供給されたときにも高分子層 1 3 b の膨潤が抑制されて、電解質膜 1 3 のメタノール透過防止性が向上する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004293]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号

氏 名 株式会社ノリタケカンパニーリミテド